

ZÁRÓBESZÁMOLÓ

a „Molekuláris klaszter és fémszol prekursorokból előállított nanorészecskék mezopórusos hordozóban: kialakulásuk, szerkezetük, stabilitásuk és katalitikus jellemzőik vizsgálata” című, T 049564 számú OTKA által támogatott kutatásról

1. Bevezetés

A pályázat lényegében nanostruktúrált fémkatalizátorok mezopórusos hordozóban történő kialakításának vizsgálatát célozta meg.

Fémrészecskék méretét csökkentve az 1-3 nanométeres mérettartományban megjelenő elektronszerkezeti és morfológiai változások a kémiai kölcsönhatásokban is kifejeződnek és a fémrészecskék különleges katalitikus hatását vonják maguk után. A nanoméretű részecskék szerkezetének és tulajdonságainak, katalitikus jellemzőinek vizsgálata és kihasználása egyre szélesebb körű. Az Izotópkutató Intézet Felületkémiai és Katalizátorkutató Osztályán évtizedek óta folynak kutatások nagy diszperzitású (nanoszerkezetű), nagy aktivitású fémkatalizátorok kialakítására. Korábban a fém-karbonil-klasztereket, mint preformált néhány atomos 0 oxidációs állapotú fémklaszter „építőköveket” kínáló katalizátor prekursorokat tanulmányozták, majd zeolithordozós rendszerekben vizsgálták egyebek között a pórusrendszer szterikus méretkorlátozó, diszperzításstabilizáló hatását. A 1997-től megkezdjük fémszolok katalizátor prekursoroként történő alkalmazásának vizsgálatát Pd kolloidokkal. (A nanoszerkezetű fémkatalizátor kialakításában végzett, előbb említett kutatásoknak egy rövid összefoglalóját adja az 1. szám alatt hivatkozott dolgozatunk¹.) Ezzel egyidőben kapcsolódott be a kutatócsoport az aranykatalízis-kutatásokba, előbb kétdimenziós modell rendszerek, majd co-precipitációval leválasztott Au/Fe₂O₃ katalizátorok vizsgálatával.

A pályázatban megjelölt cél nanorészecskék kialakítása és stabilizálása volt mezopórusos hordozókban (pl. MCM-41, MCM-48) molekuláris fémkarbonil-klaszterek ill. fémszolok mint prekursorok alkalmazásával. Terveztük a prekursor fémrészecskékké alakulásának követését, és azok szerkezetének és katalitikus tulajdonságainak jellemzését. Kutatásaink várható eredményeként azt jelöltük meg, hogy mind a részecskék méretét, mind stabilitását illetően jobban definiált és jobban “hangolható” szerkezetű, így kedvezőbb katalitikus tulajdonságú rendszert alakítunk ki.

A projekt során kapcsolódva az osztály aranykatalízis kutatási irányához a hangsúlyt Au-fémoxid nanoszerkezetek stabilizására helyeztük mezopórusos szilícium-oxid hordozón történő rögzítéssel. A kutatásainkat végül az aranyszolok alkalmazásának vizsgálatára korlátoztuk, molekuláris klasztereket nem használtunk. Az Au nanorészecskék átmeneti fémoxidokkal

történő módosításának lehetőségeit tanulmányoztuk. Mezopórusos hordozóként a pályázatban eredetileg megjelölt MCM-típusú rendszerek helyett a nagyobb hidrotermális stabilitású és nagyobb pórusméretet biztosító, hexagonális elrendeződésű csatornarendszerű SBA-15² típusú szilícium-dioxidot alkalmaztuk.

A CO oxidációban kiemelkedő aktivitást mutató aranykatalizátorokban a szakirodalom szerint kulcsfontosságú az Au részecskék mérete és megfelelő, jellemzően redukálható oxidokkal képezett határfelülete, amelynek a gázfázissal alkotott hármass határfelületén („Au-oxid perimeter”) helyezkednek el a legaktívabb centrumok.³ Az arany felületen O₂ aktiválást elméleti számítások szerint csak kb. 2 nm-nél kisebb Au részecskéken várhatunk. Az „aktív-oxid” szerepe általánosan elfogadottan az O₂ aktiválásban van, feltehetően az Au-oxid határfelület közelében megnövekedett számú oxigén vakanciákon. Az arany, modell rendszerekben kimutatott, promoteáló hatása a FeO_x fedőréteg katalitikus CO oxidációs aktivitására (amikor az Au a gázfázis számára hozzáférhetetlen) szintén megerősíti ezt a feltevést.⁴ Az aktivált O₂ az Au-n gyengén kötött CO-val reagál.

Az Au mérethatásával sok vizsgálat foglalkozott az irodalomban, az aktív centrumok fontos részét képező „aktív oxid” szerkezetének, morfológiájának hatásával kevesebb. A projekt első részében először azt vizsgáltuk, hogy mi a hatása, ha az arannyal jól ismert nagy aktivitást mutató titán-oxidot nem az Au hordozójaként alkalmazzuk, hanem módosítóként, promotorként inert SiO₂ hordozós Au katalizátorban. Nagy felületű amorf SiO₂ hordozóval kezdtük a kutatásokat^{5, 6, 7}. A továbbiakban SBA-15 hordozóra vittük fel az aktív komponenseket, Au nanorészecskéket és Ti-, Ce- és Mn-oxidot. Vizsgáltuk a preparálási módszer hatását az Au-aktív oxid határfelület preferált kialakulására^{8, 9, 10}. Összehasonlítottuk a rendezett mezopórusos SBA-15 és rendezetlen pórusos SiO₂ hordozó hatását az Au diszperzitás stabilitására⁸. SiO₂ hordozón stabilizált nanostrukturált fém és fém-oxid nanokompozit katalizátorok előállításában és vizsgálatában végzett kutatásaink eredményét egy könyvfejezetben foglaltuk össze.¹¹

Az előállított különböző aranykatalizátorokat több O₂-nel végzett katalitikus oxidációs folyamatban tanulmányoztuk, mint CO oxidáció, CO preferenciális oxidációja hidrogénben (PROX), propén teljes oxidációja, és egy folyadékfázisú folyamatban, a glükóz glükonsavvá történő szelektív oxidációjában¹². Széntetraklorid hidrodeklórozásában is végeztünk vizsgálatot¹³.

A projekt folyamán hordozós kétfémes AuPd^{14, 15} és AuPt rendszereket is előállítottunk kétfémes kolloidok létrehozásával és hordozón rögzítésével. Az egyfémes arany rendszerben nyert tapasztalatok alapján a kétfémes rendszerek esetén is várható a méretstabilitás növekedése mezopórusos hordozók alkalmazásával, azonkívül ezekben a rendszerekben a mezopórusos

hordozó hatással lehet a kétfémes részecskék struktúrájának a stabilitására. Ezek vizsgálatára a projekt futamideje alatt már nem került sor.

2. A kutatások ismertetése

2.1. Fémkolloidok előállítása és jellemzői

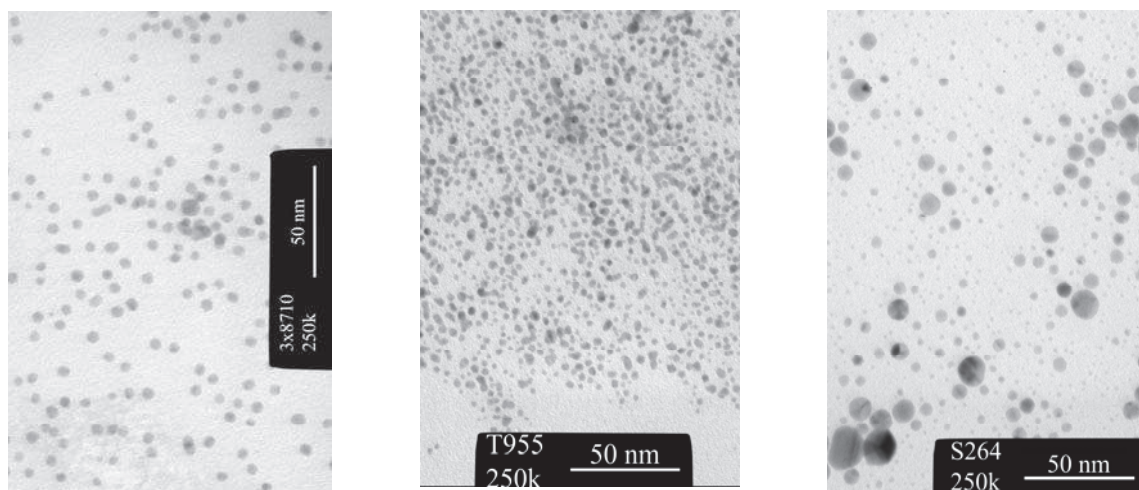
A katalizátorok előállításához 3 típusú arany kolloidot használtunk prekursorként. Valamennyit HAuCl_4 stabilizátor jelenlétében végzett redukciójával állítottuk elő (ld. 1. táblázat és 1. ábra). A szolelőállítás jól reprodukálható volt. Na-citráttal és csersavval (CT) redukált és stabilizált szolban 6-7 nm, a NaBH_4 -del redukált polyvinilalkohollal (PVA) stabilizált szolban 2-3 nm a jellemző átlagos Au részecskeátmérő. NaBH_4 -des redukció poli-diallildimetilammónium-klorid (PDDA) stabilizátorral 3-5 nm átlagos átmérőt biztosított az előző 2 szoltípushoz képest szélesebb részecskeméreteloszlással.

1. táblázat Az alkalmazott Au szolok néhány jellemzője

	Szolok	Készítés	Au átmérő (TEM), nm	Au átmérő (DLS), nm	Zétapotenciál, mV
1	<i>SAuCT1</i> ^{5,14}	HAuCl_4 +Na-citrát+tannin	7.3±2.6		
2	<i>SAuCT2</i> ³		-	8.1±1.9	-18 (75%), -72 (25%)
3	<i>SAuCT3</i>		6.4±1.4		
4	<i>SAuPVA1</i> ⁸	$(\text{HAuCl}_4+\text{PVA})+\text{NaBH}_4$	2.5±0.8		
5	<i>SAuPVA2</i> ⁸		2.7±0.9	3.8±0.8	-57 (80%), 4 (20%)
6	<i>SAuPDDA1</i>	$(\text{HAuCl}_4+\text{PDDA})+\text{NaBH}_4$	3.7±2.0	28.2±8.1	55 (60%), 2(40%)
7	<i>SAuPDDA2</i>		3.5±2.6		
8	<i>SAuPDDA3</i>		4.4±3.4		
9	<i>SAuPDDA4</i>		4.7±3.7		
10	<i>SPdT</i> ¹⁴	H_2PdCl_4 +tannin	4.2±1.2		
11	<i>S(Au+Pd)CT</i> ¹⁴	$\text{HAuCl}_4+\text{H}_2\text{PdCl}_4$ +Na-citrát+tannin	4.3±0.9		
12	<i>S(Au→Pd)CT</i> ¹⁴	SPdT+Na-citrát+tannin+ HAuCl_4	6.0±2.2		
13	<i>S(Pd→Au)CT</i> ¹⁴	SAuCT+tannin+ H_2PdCl_4	6.8±1.8		
14	<i>S(Pd→Au)iP</i> ¹⁵	SAuCT+izo-propanol+ H_2PdCl_4	5,1±1,0(46at%Pd) 7,5±1,3(80at%Pd)		
15	<i>SPtCT</i>	H_2PtCl_6 +Na-citrát+tannin	3,2±1,4		
16	<i>S(Au+Pt)CT</i>	$\text{HAuCl}_4+\text{H}_2\text{PtCl}_6$ +Na-citrát+tannin	5-8		
17	<i>S(Au→Pt)CT</i>	SPtCT+Na-citrát+tannin+ HAuCl_4	3-4		

A 3 szol 2 lényegesen különböző részecskeméret vizsgálatára adott lehetőséget. A 4-5 nm-es részecskeátmérő Haruta vizsgálatait alapján az a határ, amely alatt a CO oxidációs aktivitás (turn

over frequency, TOF) részecskeméretehatása jelentősen megnő, e méret felett is csökken az aktivitás a részecskeméret növekedéssel, de sokkal kisebb mértékben.¹⁶ A nagyobb méretű szol használata alkalmasabb volt a módosító oxid morfológiája hatásának vizsgálatában, mivel a különböző hordozós katalizátormintákban általában elkerülhetetlen eltérő mértékű szinterelődés végső soron valamelyest eltérő Au részecskeméretet eredményezett. A kisebb méretű szolokat a mezopórusos hordozó esetében alkalmaztuk, mivel csak a pórusméretnél kisebb részecskék juttathatók be a pórusrendszerbe, másrészt a kisebb Au részecskékkel tudunk aktívabb rendszereket létrehozni. A két kisebb méretű szolban a stabilizátor jellege élesen különböző, mivel a PVA az alkoholos OH-k részleges disszociációja miatt negatív, a PDDA polikation pozitív töltésű stabilizációs burokkal veszi körül az Au részecskéket. A kétféle szol alkalmazása lehetőséget adott az elektrosztatikus kölcsönhatások vizsgálatára.



1. ábra A különböző Au szolok egy-egy jellemző TEM képe.
(a) *S_{AuCT3}*, (b) *S_{AuPVA2}*, (c) *S_{AuPDDA4}*

Különböző szerkezetű kétfémes AuPd és AuPt szolokat is készítettünk cstersav+citrátos redukálással-stabilizálással együttes redukcióval illetve Pd, Pt szolban Au leválasztással és Au szolban Pd leválasztással (cstersav-citráttal ill. hozzáadott izopropanollal redukálva). XRD és XPS vizsgálatok szerint minden esetben megjelent az ötvözetfázis, a részecskék felületi összetétele azonban változó volt a redukció módjától függően.¹⁴ *S_{AuCT}* típusú szol Au nanorészecskéire izopropanollal segített Pd leválasztás esetén 80 Pd:20 Au atomaránynál sikerült mag/héj szerkezetet előállítani.¹⁵

2.2. Hordozós fémkatalizátorok előállítása és szerkezeti jellemzői

A szilícium-oxid (amorf, illetve rendezett mezopórusos) hordozós Au-TiO₂ nanoszerkezeteket az 1. séma szerinti módokon állítottuk elő, vizsgálva az aktív komponensek

beviteli sorrendjének hatását. Amorf SiO₂ esetén SAuCT, a mezopórusos SBA-15 hordozó esetén kisebb méretű SAuPVA illetve SAuPDDA szolokat használtunk az arany bevitelére.

1. módszer: (SiO ₂ +Ti-izopropoxid) → kalcinálás 600°C-on → (TiO ₂ /SiO ₂ +Au szol) → kalcinálás 400°C-on → SAu_xTiSiO₂ ^{5,8}
2. módszer: (Au szol+TALH) → (Au-TiO _x (OH) _y +SiO ₂) → kalcinálás 450°C-on → SAu_xTi_ySiO₂ ⁶
3. módszer: (Au szol+SiO ₂) → (Au/SiO ₂ +TALH) → kalcinálás 400°C-on → SAu_xSiO₂Ti_y ^{6,7}

1. séma A TiO₂-vel promóveált Au/SiO₂ katalizátorok (Au-TiO₂/SiO₂) előállítási módjai

A 3. módszerrel TALH (Ti(IV) bis(ammóniumlaktát)dihidroxid) helyett Ce(NO₃)₃ és Mn(NO₃)₂ prekursorokat alkalmazva CeO₂-vel ill. MnO₂-vel módosított katalizátort állítottunk elő. Az oxid fázist kalcinálással alakítottuk ki. A kalcinálás során a szoladszorpcióból visszamaradt stabilizátor maradványokat is eltávolítottuk.

2. táblázat Aktív oxiddal promoveált szilícium-oxid hordozós Au katalizátorok

	Minták	Előállítás	Au wt %	d _{Au} (TEM) as prep. nm	d _{Au} (TEM) kat. teszt után nm	d _{Au} (XRD) kat. teszt után nm	d _{oxid} (XRD) kat. teszt után nm
1	SAuCT_2.5TiSiO₂ ⁵	2.5%TiO ₂ /SiO ₂ +SAuCT		6.5	7.9±2.0		< 1
2	SAuCT_5TiSiO₂ ⁵	5%TiO ₂ /SiO ₂ +SAuCT	2.4	6.5	8.5±2.8		< 1
3	SAuCT_10TiSiO₂ ⁵	10%TiO ₂ /SiO ₂ +SAuCT	2.5	6.5			7 (anatáz)
4	SAuCT_20TiSiO₂ ⁵	20%TiO ₂ /SiO ₂ +SAuCT	2.1	6.5	8.9±3.2		7, 150 (anatáz)
5	SAuCT_4Ti_ySiO₂ ⁵	(SAuCT+TALH)+SiO ₂	1.9	6.5	6.6±2.0		
6	SAuCT_SiO₂_4Ti ⁶	(SAuCT+SiO ₂)+TALH	1.8	6.5	6.9±1.5		
7	Au5TiSiO₂_DP ⁸	(SiO ₂ +Ti-izopropoxid) +kalc.+HAuCl ₄ DP	1.5	2.1±0.5	16±3.4		< 1
8	Au5TiSBA_DP ⁸	TiSBA+HAuCl ₄ DP	0.6	5.1±2.9	4.8±1.8		< 1
9	SAuPVA_5TiSBA ⁸	TiSBA+ SAuPVA (pH=2)	2.5	2.7	2.9±1.0	3.6	< 1
10	SAuPVA_SBA_5Ti ⁸	SAuPVA_SBA+TALH_imp.	1.8	2.7		5.8	2.2 (anatáz)
11	SAuPVA_SBA_10Ce ⁸	SAuPVA_SBA +Ce(NO ₃) ₃ _imp.	1.8	2.7	5.0±1.8	5.2	4.8 (CeO ₂)
12	SAuPVA_SBA_5Mn	SAuPVA_SBA +Mn(NO ₃) ₃ _imp	1.8	2.7			
13	SAuPDDA_SBA_5Ti	SAuPDDA_SBA+TALH_imp.	2	4.6±3.7	4.6±1.8		
14	SAuPDDA_SBA_10Ce	SAuPDDA_SBA+Ce(NO ₃) ₃ _imp.	2	4.6±3.7			
15	SAuPDDA_SBA*_5Ti	SAuPDDA_SBA*+TALH_imp.	2	4.6±3.7			
16	SAuPDDA_SBA*_10Ce	SAuPDDA_SBA*+Ce(NO ₃) ₃ _imp.	2	4.6±3.7			
17	Au_5TiSBA_PDDA ⁸	(TiSBA+PDDA+HAuCl ₄)+NaBH ₄	1.5	5.7±2.1	6.7±3.6		< 1 (TiO ₂)

Összehasonlításként a TiO₂-vel módosított szilícium-oxidra (TiO₂/SiO₂ és TiO₂/SBA-15) NaOH-val deposition-precipitation (DP) módszerrel is leválasztottunk Au nanorészecskéket, illetve SBA-15 és TiO₂/SBA-15-re a hordozó szuszpenziójában PDDA polikation jelenlétében

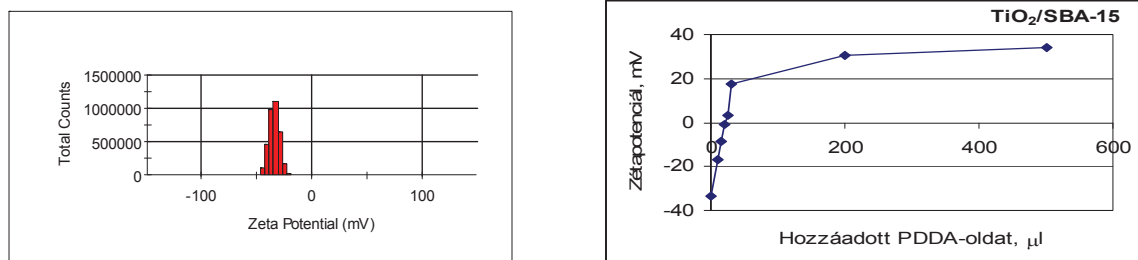
redukáltuk Na-borohidriddel a HAuCl_4 -et (ld. 2. táblázat 7., 8., 17., és 3. táblázat 14. minta)⁸. A szilícium-oxid hordozós aktív oxiddal promoteált katalizátorok mellett referenciaként a megfelelő Au szolok adszorpciójával előállítottuk és vizsgáltuk az Au/SiO_2 és az aktív oxidot hordozóként tartalmazó Au/TiO_2 , Au/CeO_2 , Au/MnO_2 aranykatalizátorokat (ld. 3. táblázat). A 4. táblázat tartalmazza az alkalmazott hordozók néhány jellemzőjét. Az *SBA** jelű SBA-15 hordozó készítésénél alumínium, ezzel savas centrumok beépítését terveztük az SBA-15 szerkezetbe szakirodalomban közölt módszer szerint¹⁷, azonban az Al nem volt kimutatható a mintában sem XPS-szel, sem a TEM vizsgálatok során EDS-sel, és savcentrumok kialakulását sem tudtunk kimutatni NH_3 adszorpcióval. Az *SBA* jelű SBA-15 mintánál valamelyest nagyobb fajlagos felületű és pórusméretű csatornarendszerű hordozót kaptunk (ld. 4. táblázat 1 és 3. sora).

3. táblázat Referencia SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 és MnO_2 hordozós Au, Pt, Pd katalizátorok

	Minták	Előállítás	Au wt%	d_{Au} (TEM) nm	d_{Au} (TEM) kat. teszt után nm	d_{oxid} (XRD) nm
1	<i>SAuCT_SiO₂</i> ⁵	SiO_2 (Aldrich)+SAuCT+PDDA	2.1	6.5	9.5±4.4	
2	<i>SAuCT_SiO₂*</i> 6	SiO_2 (A200)+SAuCT+PDDA	2	6.5	6.7±1.8	
3	<i>SAuCT_TiO₂</i> ¹⁴	TiO_2 (P25)+SAuCT (pH=2)	2.0	6.9±2.8	12.9±5.9	34 (anatáz) 52 (rutil)
4	<i>SAuCT_TiO₂(2)</i>	TiO_2 (P25)+SAuCT+PDDA	2	6.4±1.4	10.0±5.3	34 (anatáz) 52 (rutil)
5	<i>SAuCT_TiO₂*</i> 8	TiO_2 (Eurotitania)+SAuCT+PDDA	2.3	6.5	13.0±5.6	8 (anatáz)
6	<i>AuTiAuSi</i> ⁷	SAuCT_SiO ₂ + SAuCT_TiO ₂ */kalc.	2	6.5	10.2±7.5	
7	<i>AuTiAuSiV</i> ⁷	SAuCT_SiO ₂ +SAuCT_TiO ₂ */víz/kalc.	2	6.5	8.4±5.5	
8	<i>K_AuTiAuSi_V</i> ⁷	SAuCT_SiO ₂ (kalc.)+SAuCT_TiO ₂ *(kalc.)/víz/kalc.	2	6.5		
9	<i>SAuCT_CeO₂</i>	CeO_2 +SAuCT (pH=2)	2	6.5	8.0±3.8	
10	<i>SAuPVA_SiO₂</i> ^{# 8,12}	SiO_2 (Davisil)+SAuPVA (pH=2)	1.7	2.7	7.9±2.8	
11	<i>SAuPVA_SBA</i> ⁸	SBA+SAuPVA (pH=2)	1.8	2.7	4.0±1.2	
12	<i>SAuPDDA_SBA</i>	SBA+SAuPDDA (pH=8)	2	4.6±3.7	5.7±2.1	
13	<i>SAuPDDA_SBA*</i>	SBA*+SAuPDDA (pH=8)	2	4.6±3.7		
14	<i>Au_SBA_PDDA</i> ⁸	(SBA+PDDA+ HAuCl_4)+ NaBH_4	1.2	5.3±2.4	5.5±2.4	
15	<i>SAuPVA_TiO₂</i> ⁸	TiO_2 (P25)+SAuPVA (pH=2)	2.3	2.7	5.3±2.1	34 (anatáz) 52 (rutil)
16	<i>SAuPVA_CeO₂</i> ⁸	CeO_2 +SAuPVA (pH=2)	2.2	2.7	5.6±3.5	23 (CeO_2)
17	<i>SAuPVA_MnO₂</i>	MnO_2 +SAuPVA	2	2.7		
18	<i>SAuCT_MnO₂*</i>	MnO_2 (Riedel)+SAuCT	2	6.5		
19	<i>SPtCT_TiO₂</i>	TiO_2 (P25)+SPtCT (pH=2)	1.9	3.2±1.4	3.2±1.3	
20	<i>SPdT_TiO₂</i>	TiO_2 (P25)+SPdT (pH=2)	1.1	4.2±1.2	8.8±3.6	

A citrát-csersavas és PVA-stabilizált szolokból az Au nanorészecskéket TiO_2 , CeO_2 , SBA, TiSBA hordozókra a pH megfelelő beállításával (pH=2) adszorbeáltattuk. Amorf SiO_2 -n savas

közegben sem adszorbeálódtak a negatív szerves burokkal stabilizált (CT, PVA) nanorészecskék, hiszen a hordozófelület negatívan töltött. PDDA polikation megfelelő mennyiségű hozzáadásával a felület áttölthető, így az adszorpció elősegíthető volt. A 2. ábrán a TiSBA minta zéapotenciáljának változása látható PDDA hozzáadás hatására. A PDDA-val stabilizált szolokat pH=8.0-on kötöttük az SBA-15 hordozókra a felület anionos centrumai koncentrációjának növelésével növelve az adszorpciós kapacitást.



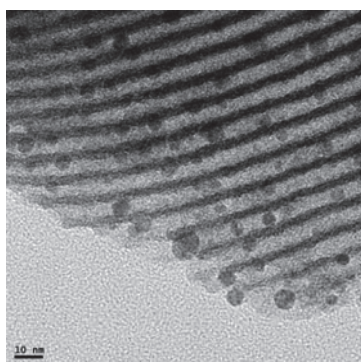
2. ábra $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ zéapotenciál-eloszlása és annak változása PDDA hozzáadás hatására

4. táblázat Az alkalmazott hordozók

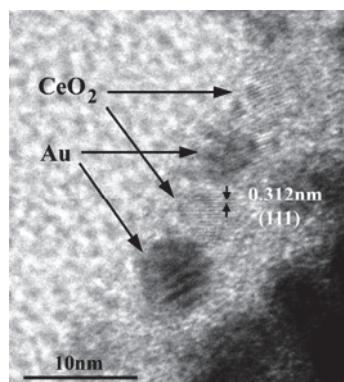
	Hordozók	Származás	Fajlagos felület, m^2/g pórusméret, nm	Zéapotenciál, mV
1	SBA^8	Pluronic P123+HCl + TEOS/450°C-5h kalc.	609/5.7	-14.4±4.8
2	TiSBA^8	(SBA+Ti-izopropoxid) +kalc. 400°C	556/5.6	-38.1±4.8
3	SBA^* (nem épült be Al)	Pluronic P123+HCl + TEOS+Al-izopropoxid /450°C-5h kalc.	764/7.7	
4	SiO_2	Aldrich	546/6.8	
5	SiO_2^*	Degussa A200	200/-	
6	$\text{SiO}_2^\#$	Davisil	300/15.5	
7	TiSiO_2 (2.5, 5, 10, 20 % TiO_2) ⁵	(SiO_2 +Ti-izopropoxid) +kalc. 600°C ⁵	501-406	
8	TiO_2	Degussa P25	55/-	
9	TiO_2^*	Eurotitania	125/3.6	
10	CeO_2	Aldrich, nanopowder	80-100/-	
11	MnO_2	KMnO_4 +Mn-acetát	70	
12	MnO_2^*	Riedel		

A katalizátorminták Au-tartalmát ICP-MS illetve XRF spektroszkópiával határoztuk meg. Az arany illetve a hordozók részecske méretét TEM-mel vizsgáltuk. A módosító oxid TEM-mel nem volt látható, ezt HRTEM ill. XRD módszerekkel vizsgáltuk. A 3. ábra mutatja illusztrációként 3 hordozós Au katalizátor elektronmikroszkópiás felvételét, illetve a kalcinált SAuPVA_SBA_10Ce itt látható HRTEM felvételén jól látható az Au részecskékkel határfelületet

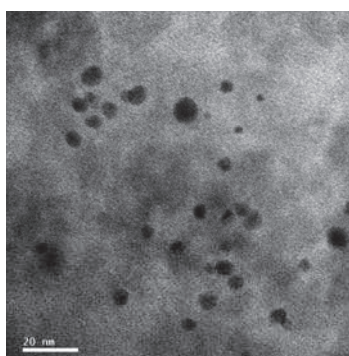
alkotó nagy diszperzitású CeO_2 . A mérési eredményeket a 2. és 3. táblázat tartalmazza. Az aktív oxiddal módosított szilícium-oxid hordozós katalizátorokban az Au nanorészecskék stabilitása nagyobb, mint az aktív oxidon hordozott Au nanorészecskéké (vö. 2. és 3. táblázat katalitikus teszt utáni Au részecskeméretét a kiindulási mérethez képest). Jól látható a rendezett mezopórusos struktúrájú SBA-15 hordozó Au méretstabilizáló hatása az amorf SiO_2 hordozóhoz képest a 2. táblázat 7., 8. és a 3. táblázat 10-13.sorának összehasonlításából. A 4. és 5. ábra a módosító oxidok röntgendiffraktogramját mutatják. Az 5 illetve 2.5%, Ti-izopropoxiddal prekúzzal bevitt TiO_2 röntgenamorf, nagy diszperzitású mind az Aldrich SiO_2 -n mind az SBA-15-ön, a TALH prekúzzal impregnált rendszerekben kb. 2 nm-es, a CeO_2 -vel módosítottban kb. 5 nm-es oxid-krisztallitméretet mértünk. A hordozóként alkalmazott kereskedelmi titán-oxidok és CeO_2 krisztallitmérete a módosítóként SiO_2 -on stabilizáltakhoz képest jóval nagyobb (35, 8 ill. 23 nm).



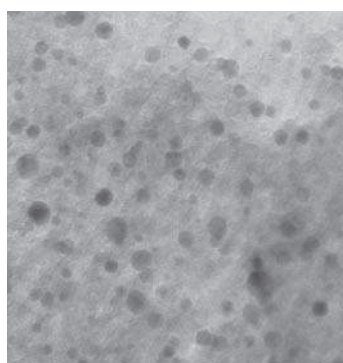
SAuPVA_SBA_10Ce



SAuPVA_SBA_10Ce

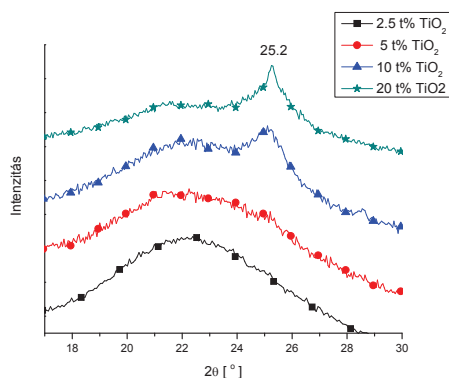


SAuPVA_SiO2[#]

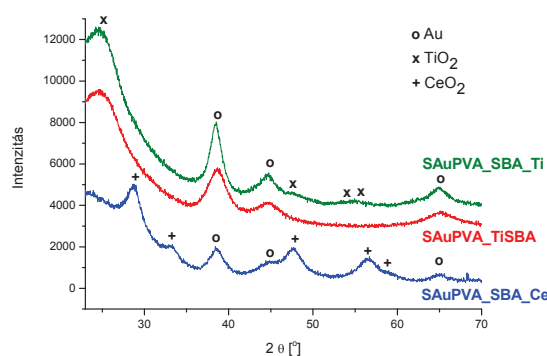


*SAuPDDA_SBA**

3. ábra Kalcinált katalizátorminták elektronmikroszkópiás képei



4. ábra A különböző TiO_2 tartalmú $\text{SAuCT}_x\text{TiSiO}_2$ katalizátorok XRD-je

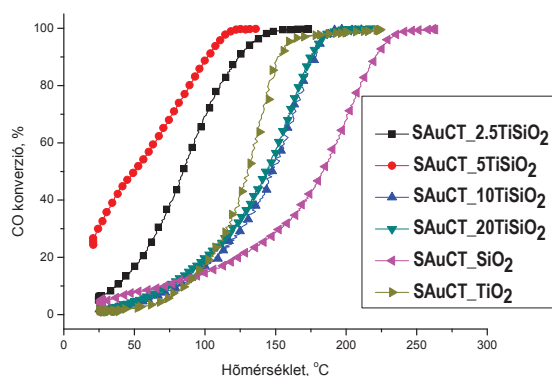


5. ábra A TiO_2 -vel és CeO_2 -vel módosított Au/SBA-15 katalizátorok XRD-je

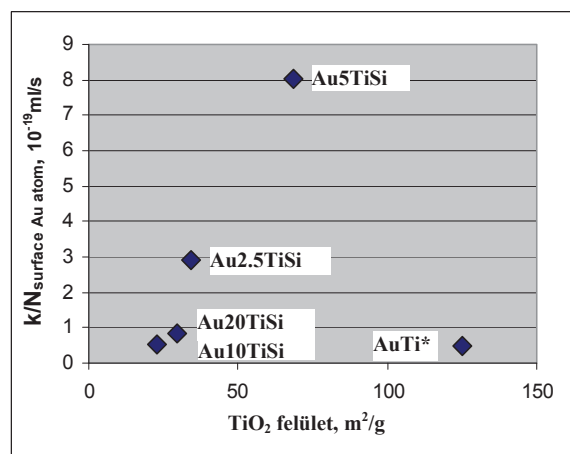
2.3. Katalitikus vizsgálatok

2.3.1. CO oxidáció ^{5,6,7,8, 10,11,14}

Vizsgáltuk az Au részecskékkel aktív határfelületet alkotó TiO_2 morfológiájának hatását a CO oxidációs aktivitásra. Az $\text{SAuCT}_x\text{TiSiO}_2$, különböző TiO_2 tartalmú mintasor aktivitása figyelhető meg a 6. ábrán.



6. ábra Az $\text{SAuCT}_x\text{TiSiO}_2$ katalizátorok hőmérsékletprogramozott CO oxidációs konverziós görbéi
(0.5% CO; 9% O_2 /He, 55 ml/perc, 60 mg katalizátor)



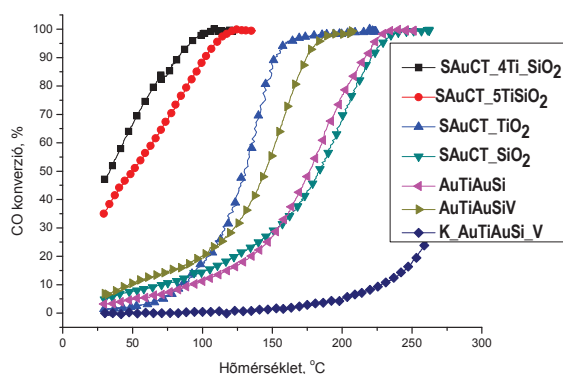
7. ábra Az $\text{SAuCT}_x\text{TiSiO}_2$ katalizátorokban az egy felületi arany atomra vonatkoztatott sebességi állandó és a TiO_2 felület nagyságának összefüggése

A TiO_2 bevitel jelentősen megnöveli az analóg Au/ SiO_2 aktivitását, ami bizonyítja, hogy létrejött az Au- TiO_2 határfelület. Az 5% és 2.5% TiO_2 tartalmú minta a legaktívabb, ezek aktivitása meghaladja az analóg TiO_2 hordozós katalizátor aktivitását is. Ez részben tulajdonítható a kisebb Au részecskeméretnek is a promoteált SiO_2 hordozós mintákban, ugyanis a TiO_2 hordozón az Au szinterelődéssel szembeni stabilitása lényegesen kisebb. Azonban, ha az egy felületi arany atomra vonatkoztatott sebességi állandókat összehasonlítjuk

(ld. 7. ábra) jól látható, hogy a két kis titánoxid-tartalmú katalizátor aktivitása kiemelkedő, de a 10 és 20%-os TiO_2 tartalmúak is kb. az Au/TiO_2 -vel azonos aktivitásúak. Ebből azt következtethetjük, hogy az Au részecskék preferáltan adszorbeálódnak a TiO_2 -n a lényegesen nagyobb SiO_2 felülethez képest, sőt az SAuCT_5TiSiO_2 katalizátorban nagyobb fajlagos aktivitású Au- TiO_2 határfelület keletkezését tételezzük fel, mint az Au/TiO_2 esetében. Ahogyan a 7. ábra is mutatja, nem valószínű nagyobb Au- TiO_2 határfelület kialakulása a SiO_2 hordozós rendszerben, így a nagyobb aktivitást a TiO_2 eltérő morfológiájának tulajdonítjuk. Egyrészt az aktívabb mintában röntgenamorf a TiO_2 fázis, ami kovalens kölcsönhatásban van a hordozó SiO_2 -vel. Ti-O-Si kötések jelenlétét bizonyították XPS és Raman vizsgálatok.⁵ A kevésbé aktív 10 és 20%-os TiO_2 tartalmú katalizátorokban jól kristályosodott anatázt találunk és nem tudtunk Ti-O-Si kapcsolatot kimutatni.

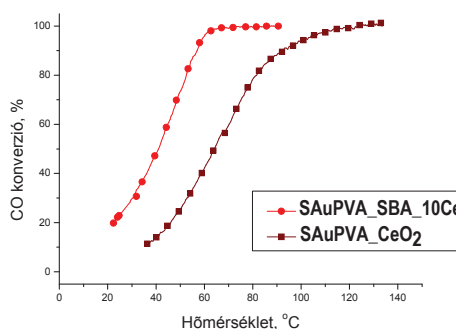
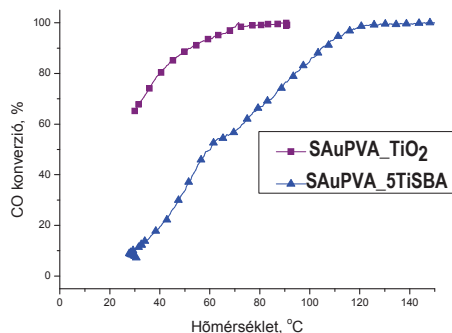
Összehasonlítottuk a 8. ábrán a TiO_2 -vel promoteált Au/SiO_2 katalizátorok és Au/TiO_2 és Au/SiO_2 (5:95 tömegarányú) különféleképpen előkezelt mechanikai keveréke CO oxidációs aktivitását (a minták tulajdonságai, készítési módja a 2. és 3. táblázatban megtalálhatók). A 2-es és 3-as módszer (ld. 1. séma) szerint készült $\text{Au/4\%TiO}_2/\text{SiO}_2$ katalizátorok (SAuCT_4Ti_SiO_2^* és $\text{SAuCT_SiO}_2^*_4\text{Ti}$) aktivitása (utóbbi nincs feltüntetve a 8. ábrán) kissé meghaladta az SAuCT_5TiSiO_2 -ét is, aminek egyik oka a valamelyest kisebb Au méret lehet. Az SAuCT_TiO_2^* és SAuCT_SiO_2 mechanikai keveréke (AuTiAuSi) kalcinálás után alig haladja meg az Au/SiO_2 aktivitását, ha azonban a keveréket vízben szuszpendáljuk, majd szárítás után kalcináljuk (AuTiAuSiV) jelentős aktivitásnövekedést tapasztalunk. Ezt a következőkkel magyarázzuk. Az AuTiAuSi mintában az Au kb. a SiO_2 és TiO_2 mennyiségi arányának megfelelően képez kevésbé aktív Au- SiO_2 és aktívabb Au- TiO_2 határfelületet. Vizes szuszpenzióban az Au részecskék a még részlegesen meglévő negatív töltésű stabilizáló burokkal mozgékonyabbá válnak, és preferáltan kötődnek a szuszpenzió pH-ján enyhén pozitív felületi töltésű TiO_2 -n szemben a negatív felületi töltésű SiO_2 -vel, ami növeli az aktívabb határfelület nagyságát. Aktivitást növelő hatású lehet, hogy a hidratált felületű SiO_2 - TiO_2 keverék kalcinálása során vízkilépéssel Ti-O-Si kötések kialakulása lehetséges. A szerves stabilizátorok jelenlétének fontosságát húzza alá, hogy amennyiben kalcinált, szerves maradványt már nem tartalmazó SAuCT_SiO_2 és SAuCT_TiO_2^* mintákat kevertünk össze szintén 5:95 tömegarányban, majd ezt szuszpendáltuk vízben, szárítottuk és kalcináltuk (K_AuTiAuSi_V) látványosan lecsökkent aktivitást tapasztaltunk. Ezesetben a szuszpenzióban nem védte az Au részecskéket semmi a koagulálástól, és nem is irányította a TiO_2 -n preferált kötődést.

A fenti vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a szilícium-oxidon stabilizált nagy diszperzitású, gyengén kristályosodott TiO_2 aktívabb határfelületet képez az arannyal, mint a nagyobb méretű kristályos anatáz.



8. ábra TiO_2 -vel promoveált Au/SiO_2 katalizátorok és Au/TiO_2 és Au/SiO_2 (5:95 tömegarányú) különféleképpen előkezelt mechanikai keveréke CO oxidációs aktivitásának összehasonlítása (0.5% CO; 9% O_2/He , 55 ml/perc, 60 mg katalizátor)

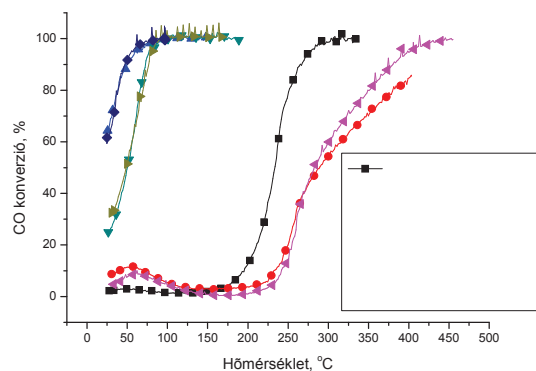
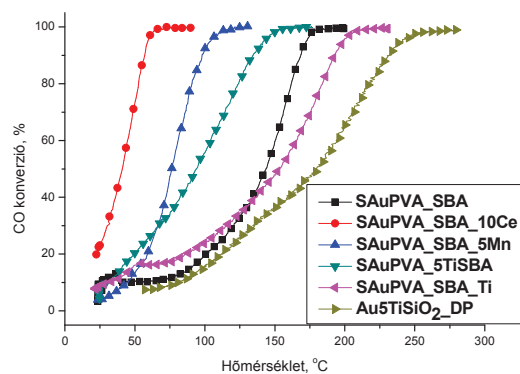
Tanulmányoztuk Au-aktív oxid nanoegyüttesek stabilizálási lehetőségét rendezett mezopórusos SBA-15-ben. Láttuk, hogy az SBA-15 növeli az Au nanorészecskék méretstabilitását. A korábbiak alapján a módosítóként bevitt aktív oxid esetén nagyobb aktivitást várunk, mint ha az aktív oxidot hordozóként alkalmazzuk, azonban csak akkor, ha preferáltan tudjuk kialakítani az Au-aktív oxid határfelületet. A 9. ábra illusztrálja, hogy az *SAuPVA_5TiSBA* mintában ez nem volt olyan eredményes, mint az *SAuPVA_SBA_10Ce* esetében.



9. ábra TiO_2 -vel illetve CeO_2 -vel módosított $\text{Au}/\text{SBA-15}$ katalizátorok és a megfelelő TiO_2 és CeO_2 hordozós Au katalizátorok CO oxidációs aktivitásának összehasonlítása (A CeO_2 tartalmú minták esetében 1.0 mg, a TiO_2 tartalmúak esetében 1.4 mg aranyat tartalmazott a katalizátortöltet)

A 10. ábrán a Ti-, Ce- és Mn-oxiddal módosított PVA-val illetve a PDPA-val stabilizált Au szollal készült SBA-15 hordozós katalizátorok hőmérsékletprogramozott CO oxidációs konverziós görbéit hasonlíthatjuk össze. Jól látható, hogy az *SAuPVA_SBA_5Ti* kivételével minden esetben aktivitásnövekedést okozott az aktív oxid bevitele. A növekedés mértékéből különbségek jól magyarázhatók a komponensek elektrosztatikus kölcsönhatásaival a preparálás

során. A töltésviszonyokról ad tájékoztatást az Au nanorészecskék, a különbözőképpen módosított hordozók zétapotenciálja (ld. 5. táblázat)



ERROR: undefined
OFFENDING COMMAND: ZSPFWM+ArialNarrow-Bold*1
STACK: